Uber die Kondensation

von

Benzilsäure mit Phenolen.

Von

Dr. Leon Nowakowski.

Über die Kondensation

von

Benzilsäure mit Phenolen.

Inaugural-Dissertation,

der

mathematisch-naturwissenschaftlichen Fakultät

der

Universität Freiburg in der Schweiz

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt von

Leon Nowakowski

aus Radom (Russ.-Polen).

ACAD.
LUGD.BAT.
BIBL.

Freiburg (Schweiz)

St. Paulus-Druckerei.

1899

Über die Kondensation

von

Benzilsäure mit Phenolen.

Kochanym Rodzicom.

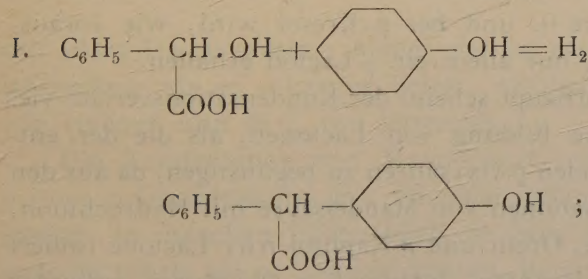
Die vorliegende Arbeit wurde im I. chemischen Laboratorium der Universität Freiburg in der Schweiz in der Zeit vom März 1898 bis zum Mai 1899 auf Veranlassung des Vorstehers des genannten Laboratoriums, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, ausgeführt.

Es sei mir gestattet, meinem hoch verehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Bistrzycki, für die Anregung zu dieser Arbeit und das mir stets bewiesene Interesse und Wohlwollen meinen ganz besonderen und innigsten Dank auszusprechen.

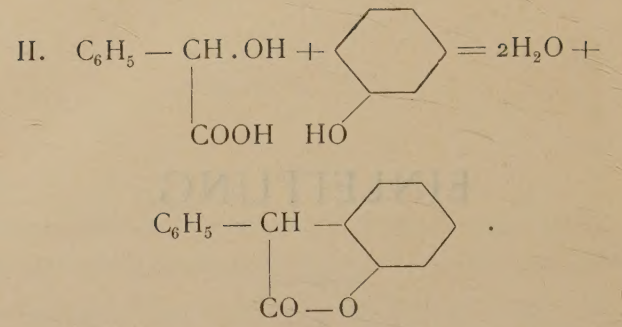
Es ist mir auch eine angenehme Pflicht, den Herren Geheimrat Dr. C. Engler und Dr. E. Dieckhoff, Professoren an der Technischen Hochschule zu Karlsruhe, unter deren Leitung ich meine ersten Studien auf dem Gebiete der theoretischen und der technischen Chemie gemacht habe, meinen wärmsten Dank abzustatten.

EINLEITUNG.

In den Jahren 1895 und 1897 erschienen zwei Arbeiten von Bistrzycki und Flatau[1] über die Kondensation von Mandelsäure mit ein- und zweiwertigen Phenolen. Die genannten Autoren fanden, dass die Kondensation dieser Alkoholsäure mit dem gewöhnlichen Phenol gleichzeitig zu zwei Körpern führt: zu der p-Oxydiphenylessigsäure und zum o-Oxydiphenylessigsäurelacton. Der Verlauf dieser Reaktion wird durch folgende Gleichungen dargestellt:



[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 989 und **30**, 124, sowie Flatau, Inaug.-Diss., Bern 1896. (Druckort Berlin.)

II. 

Wie man sieht, greift das Carbinolhydroxyl der Mandelsäure gegenüber dem Phenolrest sowohl in die Para- wie auch in die Orthostellung ein, wobei im ersten Falle eine p-Oxydiphenylessigsäure, im zweiten Falle das γ-Lacton einer o-Oxydiphenylessigsäure entsteht. Bei Verwendung von Phenol erhält man etwa 39 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Lacton und höchstens 32 % an p-Oxydiphenylessigsäure. Auch bei der Kondensation von Mandelsäure mit m-Kresol bildet sich vorwiegend das Lacton (33 % Lacton und 22 % der m-Kresylphenylessigsäure [1]), und bei p-Kresol wird, wie vorauszusehen, nur allein ein γ-Lacton erhalten.

Überhaupt scheint der Kondensationsverlauf viel mehr die Bildung von Lactonen, als die der entsprechenden p-Oxysäuren zu begünstigen, da aus den Kondensationen von Mandelsäure mit Hydrochinon, Resorcin, Orcin und β-Naphtol nur Lactone isoliert werden konnten, während p-Oxysäuren entweder

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **30,** 130, sowie K. v. Tymieniecki, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), S. 52.

nicht entstanden, oder doch wenigstens nicht fassbar waren.

Wendet man statt der Mandelsäure ihr Nitril,

$$C_6H_5 - \underset{\underset{CN}{|}}{CH} - OH \quad ,$$

und zwar unter ziemlich denselben Reaktionsbedingungen an, so tritt, wie Bistrzycki und H. Simonis [1] festgestellt haben, die Bildung von p-Oxydiphenylessigsäure noch mehr zurück, während das o-Oxydiphenylessigsäurelacton in etwas grösserer Menge entsteht: 39-43 % der theoretisch möglichen Ausbeute an Lacton und 15 % an p-Säure.

Recht bemerkenswert erscheint demgegenüber der Befund Thommesen's [2], dass die p-Isopropylmandelsäure,

mit Phenol eine grössere Menge der zu erwarteten p-Oxysäure als an γ-Lacton liefert, nämlich 49 % von ersterer und 36 % von letzterem.

Die Kondensation von Mandelsäure (oder von p-Isopropylmandelsäure) mit Phenolen gelang nicht immer. In manchen Fällen blieb sie ganz aus; in anderen führte sie zu unentwirrbaren, harzigen Ge-

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **31**, 2812.

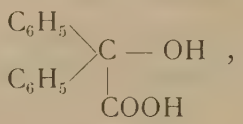
[2] T. Thommesen, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), 1898.

mischen. Letzteres war der Fall beim o-Kresol, Brenzcatechin, α-Naphtol.

Die aus den Kondensationen mit den verschiedenen Phenolen isolierbaren Lactone und p-Oxysäuren sind von Bistrzycki und seinen Schülern (Flatau, Cramer, Simonis, v. Tymieniecki, Thommesen) eingehend untersucht worden.

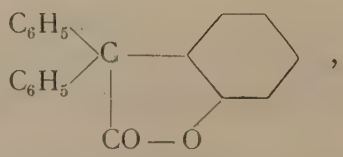
Ausser der Mandelsäure und ihrem p-Isopropyl-Homologen ist aber bisher keine weitere aromatische α-Oxysäure auf ihre etwaige Fähigkeit, sich mit Phenolen zu kondensieren, geprüft worden.

Es lag nun nahe, derartige Kondensationsversuche mit der leicht zugänglichen Benzilsäure,

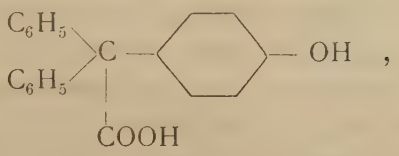


anzustellen, eine Aufgabe, der ich mich auf Veranlassung des Herrn Prof. Dr. A. Bistrzycki gern unterzogen habe.

Wenn die Reaktion von Benzilsäure mit Phenolen in der gleichen Weise wie bei der Mandelsäure verlief, so musste man zum o-Oxytriphenylessigsäurelacton,



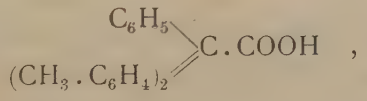
und zur p-Oxytriphenylessigsäure,



gelangen.

Beide Verbindungen durften ein gewisses Interesse beanspruchen: das Lacton, als Triphenylmethanabkömmling, dessen Triaminoderivate möglicherweise gefärbt wären, die p-Oxytriphenylessigsäure, als zur Gruppe der tertiären, rein aromatischen Säuren gehörig. Die letztere Gruppe zählte bisher nur sehr wenige, eigentlich nur einen Vertreter, der sich in mehrfacher Hinsicht sehr merkwürdig verhält, wodurch das weitere Studium der Gruppe recht erwünscht erschien.

Diese eine näher untersuchte, tertiäre, rein aromatische (d. h. triarylierte [1]) Säure ist die Triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_3 : C . COOH$, dargestellt von E. und O. Fischer [2], eingehender studiert von Elbs und Tölle [3]. Eine zweite hierher gehörige Säure, die Di-p-tolylphenylessigsäure,



glaubte Thörner [4] unter den Händen gehabt zu

[1] Vorländer, Journ. f. prakt. Chem. [2] **59**, 248.
[2] Liebig's Annalen **194**, 261.
[3] Journ. f. prakt. Chemie [2] **32**, 624.
[4] Liebig's Annalen **189**, 123.

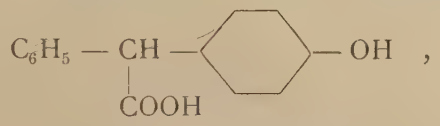
haben ; er hat aber später [1] diese Annahme selbst als unwahrscheinlich bezeichnet. Andere tertiäre Säuren, in welchen drei Benzolkerne direkt an ein Kohlenstoffatom gebunden sind, dessen vierte Valenz durch die Carboxylgruppe beansprucht wird, habe ich in der Litteratur nicht auffinden können. Was aber die Triphenylessigsäure anbetrifft, so war zu erwarten, dass sie stark saure Eigenschaften besitzen würde, weil ihre Carboxylgruppe an ein Kohlenstoffatom gebunden ist, das drei saure Gruppen, nämlich die Arrylreste [2], trägt. Der acidifizierende Einfluss einer Phenylgruppe ist ja seit langem bekannt. Er lässt sich z. B. in der schwach sauren Natur der Phenole erkennen im Vergleich zu den neutralen Alkoholen ; er ist zahlenmässig nachgewiesen worden durch Ostwald's Bestimmungen der Dissociationskonstanten K für die Essigsäure [3] und die Phenylessigsäure [4] :

Für Essigsäure . . . . . K = 0,00180.
Für Phenylessigsäure . . . . K = 0,00556.

Aus diesen Konstanten folgt [5], dass die Phenylessigsäure mehr als dreimal so stark als die Essigsäure ist. Für die Diphenylessigsäure ist die Dissociationskonstante auf Grund von Messungen des elektrischen Leitvermögens leider noch nicht be-

[1] Thörner und Zincke, Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 70, Anm. 2 ; vergl. übrigens Auger, Bull. de la Soc. chim. [3] **21**, 452.
[2] Vorländer, Journ. f. prakt. Chemie [2] **59**, 248.
[3] Ztschr. f. physik. Chem. **3**, 174.
[4] Ebenda **3**, 270.
[5] Vergl. V. Meyer und Jacobson, Lehrbuch **1**, 640.

stimmt worden. Doch haben Bistrzycki und Flatau[1] darauf aufmerksam gemacht, dass die (zum Vergleich hier besonders in Betracht kommende) p-Oxydiphenylessigsäure,



eine auffallend starke Säure ist.

Man wäre daher vollauf zu der Erwartung berechtigt, dass eine triarrylierte Säure, wie die Triphenylessigsäure, $(C_6H_5)_3 : C . COOH$, noch erheblich stärker als die Phenylessigsäure sein würde. Dies trifft aber sonderbarerweise nicht zu. Die Triphenylessigsäure zeigt nur schwach saure Eigenschaften: sie ist in kalter verdünnter Sodalösung unlöslich. Durch den schwach sauren Charakter dieser Säure kann man auch die Thatsache erklären, dass ihre normalen Salze in fester Form fast unzugänglich sind, dass die Säure vielmehr eine ausgeprägte Neigung zur Bildung basischer Salze von komplizierter Zusammensetzung besitzt.

Im Verlaufe der vorliegenden Arbeit ist es nun gelungen, zu drei neuen tertiären, rein aromatischen Säuren auf einem einfachen Wege zu gelangen. Diese sind: die p-Oxytriphenylessigsäure, die m-Kresyldiphenylessigsäure und die o-Kresyldiphenylessigsäure.

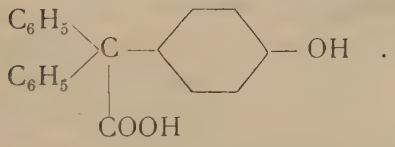
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 126.

Dieselben zeigen in ihrem ziemlich schwach sauren Charakter eine gewisse Analogie mit der Triphenylessigsäure, jedoch auch Abweichungen, von denen später die Rede sein wird.

EXPERIMENTELLER TEIL.

I.

p-Oxytriphenylessigsäure,



Wie bereits in der Einleitung geschildert wurde, haben Bistrzycki und Flatau die Mandelsäure mit Phenol kondensiert, wobei sie zu zwei Verbindungen, der p-Oxydiphenylessigsäure und dem o-Oxydiphenylessigsäurelacton, gelangten.

Sie verfuhren hierbei folgendermassen :

Ein Gemisch von Mandelsäure und Phenol wurde mit 73 %iger Schwefelsäure langsam auf etwa 125° erhitzt und zwei bis drei Minuten auf dieser Temperatur gehalten. Das Reaktionsprodukt — eine auf einer schwefelsauren Lösung schwimmende Ölschicht — verwandelt sich nach dem Zusatze von Wasser und beim Abkühlen in eine halbfeste Masse. Die-

selbe wird mit kalter konzentrierter Sodalösung digeriert, wobei das Lacton sich pulverig ausscheidet, während die p-Oxydiphenylessigsäure in Lösung geht. Man filtriert das Lacton ab und versetzt das Filtrat mit verdünnter Salzsäure. Das hierbei ausgeschiedene Öl geht nach einigem Stehen in eine feste Masse über, welche aus siedendem Toluol gut krystallisiert erhalten werden kann. Diese Methode war aber bei der Benzilsäure ausgeschlossen. Die letztere erleidet nämlich — wie ein Versuch ergab — beim Erwärmen mit 73 %iger Schwefelsäure tiefgreifende Veränderungen, wahrscheinlich ähnlicher Art, wie mit konzentrierter Schwefelsäure, deren Einwirkung auf Benzilsäure von Klinger und seinen Schülern in mühevollen, noch nicht ganz abgeschlossenen Arbeiten [1] studiert worden ist. Deshalb griffen wir zu einem andern Kondensationsmittel, nämlich zum wasserfreien Zinntetrachlorid, das bereits von H. A. Michaël und Jeanprêtre [2] mit Erfolg benutzt worden ist, um Mandelsäurenitril mit aromatischen Kohlenwasserstoffen zu kondensieren. Auch hier bewährte sich dieses wasserentziehende Mittel vortrefflich, wenn folgendermassen verfahren wurde:

2,3 g (1 Mol.) Benzilsäure [3] wurden in 10 g

[1] Klinger und Standke. Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1214; Klinger und Lonnes, ebenda **29**, 734.

[2] Ber. d. D. chem. Ges. **25**, 1616.

[3] Die Darstellung grösserer Menge von Benzilsäure hatte, einer Bitte des Hrn. Prof. Bistrzycki entsprechend, die Firma C. A. F. Kahlbaum in Berlin zu übernehmen die Freundlichkeit. Das gelieferte Produkt war, wie nicht anders zu erwarten,

Benzol gelöst und zunächst mit 1,1 g (1 Mol.) Phenol, hierauf mit 2,7 g (etwas mehr als 2 Mol.) wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort gelb und nimmt nach viertelstündigem Kochen auf dem Wasserbade eine dunkelrote Farbe an. Längeres Kochen ist zu vermeiden, sonst bekommt man, vermutlich in Folge einer komplizierten Nebenreaktion, ein gelb gefärbtes Produkt. Das Reaktionsgemisch wird sodann abgekühlt, mit Wasser verdünnt und einige Zeit kräftig durchgeschüttelt, worauf verdünnte Sodalösung bis zur deutlich alkalischen Reaktion hinzugefügt wird. Hierdurch wird alles Zinn als Zinnsäure abgeschieden, die in überschüssiger Sodalösung unlöslich [1] ist:

$$SnCl_4 + 2\ Na_2CO_3 + H_2O = SnO_3H_2 + 4\ NaCl + 2\ CO_2\ .$$

Die Zinnsäure wird abfiltriert und das Filtrat, das aus einer wässrig-alkalischen Schicht und einer Benzolschicht besteht, vermittelst eines Scheidetrichters in diese beiden Anteile getrennt. Die Sodalösung wird tropfenweise mit verdünnter Salzsäure

von tadelloser Reinheit, was sich nicht nur aus den qualitativen Reaktionen, sondern auch aus der quantitativen Analyse ergab:

0,1968 g Substanz gaben
0,5302 g Kohlendioxyd und
0,0972 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{14}H_{12}O_3$:
C 73,48 %	73,68 %
H 5,48 %	5,26 %.

[1] Vergl. Fresenius, Quantitative Analyse. XVI. Aufl. S. 225.

versetzt. Hierbei fällt ein schwach gelb gefärbter, stark zusammengeballter Niederschlag aus. Derselbe wurde auf porösem Thon getrocknet und entweder aus 50 %iger Essigsäure oder besser aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert.

Aus beiden Lösungsmitteln scheidet sich der Körper in Form kleiner, glänzender, weisser, oft auch etwas gelb gefärbter Täfelchen aus, welche bei 212° unter Zersetzung schmelzen.

Die Analysen der aus Alkohol umkrystallisierten und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrockneten Substanz ergaben folgende Zahlen :

I. 0,2051 g Substanz gaben
0,5916 g Kohlendioxyd und
0,1011 g Wasser.

II. 0,1794 g Substanz gaben
0,5180 g Kohlendioxyd und
0,0872 g Wasser.

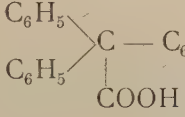
	Gefunden :		Berechnet für $C_{20}H_{16}O_3$:
	I.	II.	
C	78,66 %	78,74 %	78, 94%
H	5,47 %	5,40 %	5,26 %.

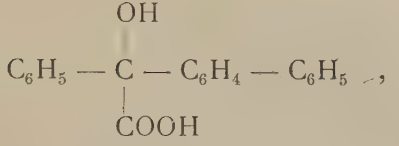
Die Zahlen stimmen auf eine Verbindung, die aus je einem Molekül Benzilsäure und Phenol unter Austritt der Elemente eines Moleküls Wasser entstanden ist :

$$C_{14}H_{12}O_3 + C_6H_6O = C_{20}H_{16}O_3 + H_2O \quad .$$

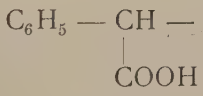
Da der vorliegende Körper eine Säure ist, wie

aus der Darstellungsmethode folgt, kann die Carboxylgruppe der Benzilsäure sich nicht an der Reaktion beteiligt haben. Sonach sind für das Reaktionsprodukt nur die folgenden Formeln möglich :

I.  und

II.  ,

von denen die zweite ganz und gar unwahrscheinlich ist, weil eine analoge Reaktion des Phenolhydroxyls niemals beobachtet worden ist. Die Formel I dagegen ist durchaus wahrscheinlich schon mit Rücksicht auf die in der Einleitung erörterte Reaktion zwischen Mandelsäure und Phenol, welche Oxydiphenylessigsäure,

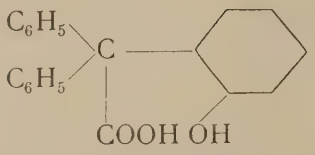
 ,

(respektive ein Lacton davon) liefert.

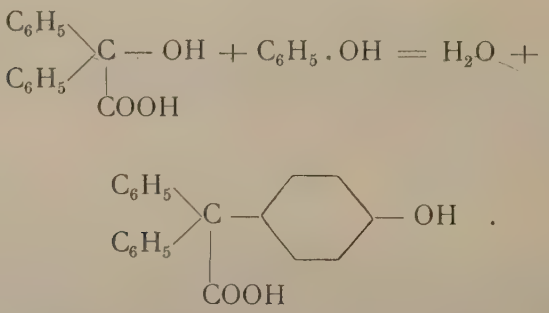
Auch steht die Formel I mit dem ganzen, später zu besprechenden Verhalten des Körpers in bestem Einklang.

Es frägt sich nun, in welcher Stellung gegenüber dem Phenolhydroxyl der Carbinolrest der Benzil-

säure eingegriffen hat. Wäre dies in Orthostellung geschehen :

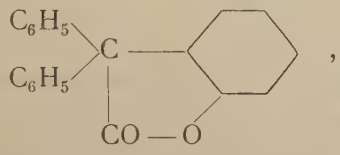


so wäre eine Lactonbildung zwischen dem Carboxyl und dem Phenolhydroxyl so gut wie sicher eingetreten, wie es ja bei der Ortho-Oxydiphenylessigsäure beobachtet worden ist. Für die Annahme des Eingriffs in die Metastellung zum Phenolhydroxyl fehlt jede Analogie. Dagegen ist ein Eingriff in die Parastellung zum Phenolhydroxyl durchaus Regel. Es ist demnach nicht daran zu zweifeln, dass hier die p-Oxytriphenylessigsäure und zwar im Sinne des folgenden Schemas entstanden ist :



Die Ausbeute, in welcher die rohe p-Oxytriphenylessigsäure gewonnen wurde, betrug im besten Falle 94 %, gewöhnlich etwa 85 % der theoretisch möglichen.

Man könnte vermuten, dass der fehlende Rest (ähnlich wie bei der Mandelsäurekondensation) aus dem o-Oxytriphenylessigsäurelacton,



,

bestände. Allein dasselbe liess sich weder aus der abgehobenen Benzolschicht des Reaktionsproduktes noch durch Auskochen mit Alkohol aus dem Zinnsäureniederschlage extrahieren. Die p-Oxytriphenylessigsäure ist demnach in diesem Falle als das einzige Reaktionsprodukt zu betrachten. Das ist um so merkwürdiger, als, wie gezeigt werden wird, bei der Verwendung anderer Phenole neben den p-Oxysäuren die entsprechenden o-Oxysäurelactone in erheblicher Menge entstehen.

Die p-Oxytriphenylessigsäure lösst sich leicht in Alkohol, Methylalkohol, Benzol, Toluol, Äther, Eisessig und Aceton ; in Chloroform ist sie schwer löslich, in Ligroin so gut wie unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich unter Aufschäumen mit tief orangeroter Farbe.

Dieses Aufschäumen ist auf ein Entweichen von Kohlenoxyd zurückzuführen, welche Reaktion weiter unten besprochen werden wird.

Salze der p-Oxytriphenylessigsäure.

Es war recht interessant festzustellen, ob die eben beschriebene Säure sich bei der Salzbildung

analog der Triphenylessigsäure verhalten würde, deren ganz auffallend geringe Acidität oben (S. 13) bereits hervorgehoben wurde. Es hat sich nun gezeigt, dass die p-Oxytriphenylessigsäure gleichfalls eine nur schwache Säure ist, wenn sie auch erheblich saurer ist, als die Triphenylessigsäure (nach deren Beschreibung von Elbs und Tölle).

In kalter verdünnter Sodalösung löst sich die erstere Säure nämlich bei ganz kurzem Schütteln mit grösster Leichtigkeit — die Triphenylessigsäure nicht. Allerdings hat es sich bei wiederholten Versuchen stets als nötig erwiesen, etwas mehr als ein Äquivalentgewicht Natriumcarbonat auf ein Äquivalentgewicht der p-Oxytriphenylessigsäure anzuwenden, um diese vollständig in Lösung zu bringen. Ferner gelang es nicht, letztere Säure mit Sodalösung zu tritrieren — weder unter Benutzung von Phenolphtaleïn noch von Cochenilletinktur als Indikator. Offenbar erleiden die neutralen Alkalisalze der p-Oxytriphenylessigsäure durch Wasser eine geringe hydrolytische Dissociation und sind nur bei Gegenwart eines Überschusses von Alkali beständig. Dieser Umstand war wohl auch der Grund für die Erfolglosigkeit zahlreicher, unter sehr verschiedenen Bedingungen angestellter Versuche zur Darstellung des neutralen Kalium-, Natrium-, Bariumsalzes der p-Oxytriphenylessigsäure in festem Zustande. Hierbei wurden gewöhnlich gummiartige Produkte erhalten, während eine ammoniakalische Lösung der Säure beim Verdunsten im Vakuum einen krystallinischen Rückstand lieferte, der nur zum kleinen Teil aus

dem wasserlöslichen Ammoniumsalz der Säure bestand.

Vielleicht beruht die geringe Neigung zur Salzbildung bei den triarrylierten tertiären Säuren auf den sterischen Verhältnissen des Moleküls, welche unten (S. 26) näher diskutiert werden sollen.

Schliesslich glückte es, wenigstens ein Salz der Säure annähernd rein zu erhalten, das

Silbersalz,

zu dessen Darstellung nach der üblichen Methode verfahren wurde :

0,5 g p-Oxytriphenylessigsäure wurden in Wasser suspendiert und durch Hinzugabe einiger Tropfen Ammoniakwasser in Lösung gebracht. Die so erhaltene Lösung wurde längere Zeit auf dem Wasserbade erwärmt, um das überschüssige Ammoniak zu vertreiben. Zu der abgekühlten Lösung wurden 0,7 g Silbernitrat hinzugegeben. Sogleich fiel ein dicker, weisser Niederschlag aus, der sich aber beim Trocknen in einem dunkelbraunen Vakuumexsiccator [1] trotz völligen Lichtabschlusses allmählich dunkel färbte. Auf diesen Umstand ist es wohl zurückzuführen, dass die Analysen zwar hinreichend, jedoch nicht ganz genau stimmende Zahlen lieferten :

I. 0,2574 g Substanz gaben
0,0662 g Silber.

II. 0,1272 g Substanz gaben
0,0329 g Silber.

[1] Liebermann, Ber. d. D. chem. Ges. **21**, 2529.

	Gefunden :		Berechnet für
	I.	II.	$C_{20}H_{15}O_3Ag$:
Ag	25,73 %	25,87 %	25,27 %.

Ähnliche Schwierigkeiten wie bei der Salzbildung zeigten sich bei den Versuchen zur Esterifizierung der Säure.

Versuche
zur Esterifizierung der p-Oxytriphenylessigsäure.

Um einen Ester der p-Oxytriphenylessigsäure zu gewinnen, wurde zunächst das Verfahren von E. Fischer und Speier[1] versucht. Zu diesem Zwecke wurde 1 g p-Oxytriphenylessigsäure mit 5 g absolutem Alkohol, der 3 % (also 0,15 g) Salzsäuregas enthielt, 3 Stunden auf dem Wasserbade gekocht.

Allein die Untersuchung einer kleinen Probe ergab, dass die gewünschte Esterifizierung auf diesem Wege nicht erfolgte. Deshalb wurde der Rest des Reaktionsgemisches mit Salzsäuregas gesättigt und einen Tag lang stehen gelassen. Aber auch jetzt war der grösste Teil der p-Oxytriphenylessigsäure unverändert geblieben und nur Spuren des Esters entstanden.

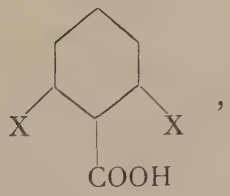
Nun wurde die Bildung des p-Oxytriphenylessigsäuremethylesters mit Hilfe des Silbersalzes angestrebt.

2 g p-oxytriphenylessigsaures Silber (s. o.) wurden in Methylalkohol suspendiert und mit überschüssigem

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1150 und 3252.

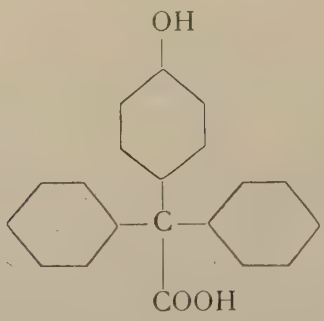
Methyljodid versetzt. Es schied sich sofort ein Niederschlag von Silberjodid aus. Um die Reaktion zu vollenden, wurde das Reaktionsgemisch eine halbe Stunde auf dem Wasserbade gekocht. Hierauf wurde das Silberjodid abfiltriert und das Filtrat auf dem Wasserbade eingeengt. Auf Zusatz von Wasser schied sich nun eine braune, schmierige Masse ab, welche nicht zum Erstarren zu bringen war. Deshalb wurde sie in Äther aufgenommen, die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit Wasser durchgeschüttelt, dann abgehoben, über wasserfreiem Calciumchlorid getrocknet und verdunsten gelassen. Dabei schied sich wieder ein öliger, in verdünnter Sodalösung unlöslicher Körper ab, der trotz aller Mühe nicht zur Krystallisation gebracht werden konnte. Zu seiner Reinigung auf anderem Wege (z. B. durch Destillation im Vakuum) hätte es sehr viel grösserer Mengen bedurft, deren Darstellung, als nicht lohnend genug, aufgegeben wurde.

Die bei diesen Esterifizierungsversuchen gemachten Erfahrungen sind nicht überraschend. Nach den Forschungen V. Meyer's und seiner Schüler [1] ist die Carboxylgruppe di-o-substiuierter Säuren,



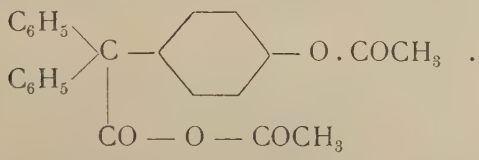
[1] Litteratur siehe: Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, S. 542.

direkt nicht (oder fast nicht) esterifizierbar, weil die Raumerfüllung der benachbarten Substituenten X den Eintritt eines Alkyls in die zwischen jenen stehende Carboxylgruppe verhindert. Im Sinne dieser Anschauung wird man es erklärlich finden, dass die drei Benzolkerne, welche in der p-Oxytriphenylessigsäure an einem Kohlenstoffatom haften,



der Vergrösserung der an dasselbe Atom gebundenen Carboxylgruppe bei der Alkylierung hinderlich sind. Vermittelst der Silbersalze lassen sich sowohl die di-o-substituierten Säuren wie auch die p-Oxytriphenylessigsäure esterifizieren. Dass aber der so gebildete Ester der letztern Säure nur sehr schwer fassbar sein würde, konnte man aus der Thatsache vermuten, dass von den zwei S. 11 genannten tertiären Säuren gleichfalls noch kein Ester dargestellt worden ist.

p-Acetoxytriphenylessigsäureanhydrid,



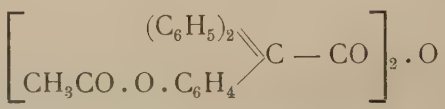
Nun schritten wir dazu, die oben beschriebene Säure zu acetylieren. Zu diesem Zwecke wurde nach der Methode von Liebermann und Hörmann [1] verfahren.

1 g p-Oxytriphenylessigsäure wurde mit 2 g entwässertem Natriumacetat und mit 5 g Essigsäureanhydrid auf dem Drahtnetze 5 bis 10 Minuten gekocht. Nach dem Erkalten wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser versetzt. Es scheidet sich dabei ein Öl aus, welches sich nach zwölfstündigem Stehen in eine feste Masse verwandelt. Nach zweimaligem Umkrystallisieren desselben aus Eisessig erhält man weisse, mikroskopische Nädelchen, welche bei 208° unter Zersetzung schmelzen. Sie sind in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther löslich, in Ligroin dagegen unlöslich. Auffallenderweise wird die vorliegende Verbindung von kalter verdünnter Sodalösung nicht gelöst, und selbst in Kalilauge löst sie sich erst bei einigem Stehen. Beim Ansäuren dieser Lösung fällt die angewandte Substanz nicht unverändert wieder aus, sondern statt ihrer erhält man immer die p-Oxytriphenylessigsäure.

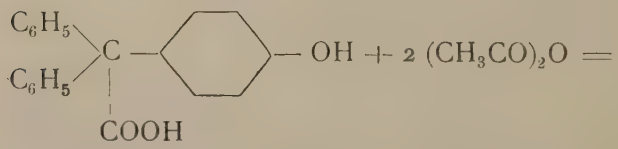
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **11**, 1619.

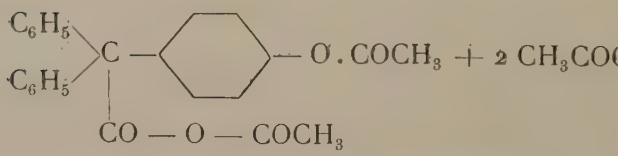
Danach war anzunehmen, dass beim Acetylieren nicht die erwartete einfache Acetoxytriphenylessigsäure,

entstanden, sondern dass auch die Carboxylgruppe verändert worden war. Die nächst liegende Annahme, dass sich ein Säureanhydrid von der Formel



gebildet habe, war nach der Analyse des Körpers (s. u.) nicht mehr haltbar (es hätte 78,34 % C und 5,04 % H enthalten müssen); vielmehr deutet die letztere darauf hin, dass in die p-Oxytriphenylessigsäure zwei Acetylreste eingetreten sind, dass also nicht nur das Phenolhydroxyl, sondern auch die Carboxylgruppe acetyliert worden ist:





Das hiernach gebildete gemischte Anhydrid

ist als p-Acetoxytriphenylessigsäureanhydrid zu bezeichnen.

Eine solche Acetylierung der Carboxylgruppe ist schon häufig beobachtet worden; besonders hat sich Autenrieth [1] mit dieser Reaktion beschäftigt.

Zu den Analysen wurde der Körper zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

I. 0,1713 g Substanz gaben
0,4680 g Kohlendioxyd und
0,0876 g Wasser.

II. 0,2002 g Substanz gaben
0,5440 g Kohlendioxyd und
0,0982 g Wasser.

	Gefunden:		Berechnet für $C_{24}H_{20}O_5$:
	I.	II.	
C	74,51 %	74,06 %	74,22 %
H	5,68 %	5,45 %	5,16 %.

Berechnet für $C_{22}H_{18}O_4$ (Monoacetylderivat):
C 76,30 % H 5,20 %.

Um nun doch zu der p-Acetoxytriphenylessigsäure zu kommen, wurde versucht, eine der Acetylgruppen abzuspalten. Dies gelang aber trotz wiederholter Bemühungen nicht, da das Diacetylderivat bei jedem dahin zielenden Versuche sogleich beide

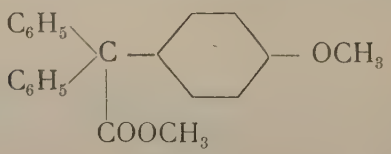
[1] Ber. d. D. chem. Ges. **20**, 3187. Vergl. auch Heuck, ebenda, **28**, 2255.

Diacetylgruppen verlor, sodass man zur p-Oxytriphenylessigsäure zurückgelangte.

Ebensowenig glückte es, die p-Oxytriphenylessigsäure nach der Methode von Lossen-Baumann[1] durch Schütteln mit Benzoylchlorid und verdünnter Natronlauge in ein einheitliches Benzoxyprodukt überzuführen. Es erwies sich nämlich als nicht möglich, die entstandene Benzoxysäure von der ihr beigemengten Benzoesäure (von dem überschüssigen Benzoylchlorid herrührend) zu trennen. Das sonst übliche Übertreiben der Benzoesäure mit Wasserdampf oder das Auskochen des Rohproduktes mit viel Wasser führten hier nicht zum Ziele, weil die merkwürdig unbeständige Benzoxysäure dabei verseift wurde.

Zur weiteren Charakterisierung der p-Oxysäure wurde sie alkyliert.

p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester,



Eine Lösung von 2 g p-Oxytriphenylessigsäure in 10 g Methylalkohol wird mit 1,6 g Methyljodid

[1] Liebig's Ann. **265,** 48 (Anmerk.).

(2 Mol.) und mit 0,85 g festem Kali (etwa 2 Mol. [1]) im Einschlussrohr 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade erwärmt. Nach dem Erkalten wird der Rohrinhalt mit überschüssigem Methylalkohol versetzt und mit verdünnter Salzsäure gefällt. Das Produkt fällt krystallinisch aus. Das nachträgliche Hinzufügen von Methylalkohol geschieht, weil man nur auf diese Weise den Körper schön krystallinisch erhält. Aus der konzentrierten Lösung fällt er in schmieriger Form aus, wodurch die Ausbeute verschlechtert wird.

Die Substanz wurde aus Eisessig umkrystallisiert und dabei in kleinen, glänzenden, wohl ausgebildeten Prismen erhalten, welche nach dem Trocknen zwischen 138 und 139° schmelzen. Sie ist in Alkohol, Benzol, Eisessig, Chloroform, Aceton, Äther leicht löslich, schwer in Ligroin und Methylalkohol (!). In konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich allmählich mit gelber Farbe. Von verdünnter Sodalösung wird die Verbindung ebensowenig aufgenommen, wie von kalter verdünnter Kalilauge.

Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

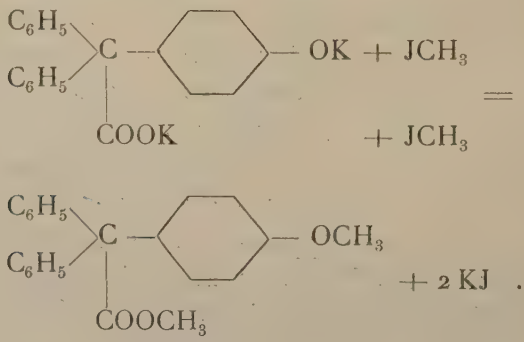
Dieselbe ergab folgende Zahlen :

0,2121 g Substanz lieferten
0,6182 g Kohlendioxyd und
0,1207 g Wasser.

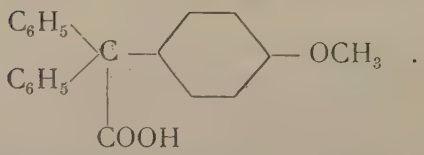
[1] Es ist auffällig, wie selten der Wassergehalt des festen Kaliumhydroxyds berücksichtigt wird. Nach Krauch (Prüfung der chemischen Reagentien auf Reinheit. Berlin, 1896, 3. Aufl. S. 183) beträgt er 15-20 %. Oben ist er zu 15 % angenommen.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{20}O_3$:
C 79,49 %	79,52 %
H 6,32 %	6,02 %.

Wie die Analyse lehrt, sind zwei Wasserstoffatome des Ausgangsmaterials durch zwei Methylgruppen ersetzt worden, wonach ein Methoxytriphenylessigsäuremethylester vorliegen könnte. Die Unlöslichkeit des Reaktionsproduktes in Alkali bestätigt diese Annahme. Die Alkylierung ist somit nach folgendem Schema verlaufen :



p-Methoxytriphenylessigsäure.

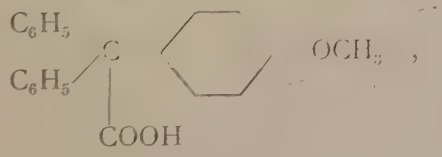


Um zu der p-Methoxytriphenylessigsäure zu gelangen, wurde versucht, den eben beschriebenen

Ester zu verseifen. Allein weder konzentrierte wässrige noch alkoholische Kalilauge erwiesen sich als zweckentsprechend, da nach einstündigem Kochen mit beiden Reagentien nur sehr geringe Mengen des Esters verseift waren. Nun griff man zu einem noch energischer wirkenden Verfahren:

1 g p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester wurde mit 0,5 g festem Kali (1 Mol.[1]) und mit 5 ccm Methylalkohol im Einschlussrohre 3 Stunden lang im siedenden Wasserbade erhitzt. Nach dem Öffnen des Rohres wurde der nicht gelöste Teil des Methoxytriphenylessigsäuremethylesters abfiltriert und hierauf das Filtrat mit Wasser versetzt, um die letzten Spuren des unveränderten Esters zu fällen. Es schied sich dabei ein geringer Niederschlag aus, welcher wieder abfiltriert wurde. Erst jetzt wurde das Filtrat mit Salzsäure angesäuert. Es fiel ein Produkt aus, welches aus 50 %iger Essigsäure in mikroskopischen Nädelchen krystallisierte und einen Schmelzpunkt von 174° zeigte. Die Ausbeute war sehr schlecht.

Die Analyse der bei 100° getrockneten Substanz führte zu folgenden Zahlen, die im Verein mit den Eigenschaften der Substanz keinen Zweifel darüber liessen, dass die gesuchte p-Methoxytriphenylessigsäure,



vorlag.

[1] Vergl. die Anm. auf Seite 31.

0,1569 g Substanz gaben
0,4556 g Kohlendioxyd und
0,0868 g Wasser.

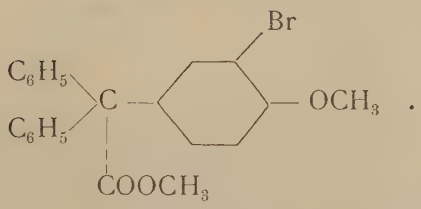
	Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:
C	79,14 %	79,24 %
H	6,14 %	5,66 %.

Allein es darf nicht verschwiegen werden, dass der Verlauf dieser Verseifung ein höchst unsicherer ist. Bei öfteren Wiederholungen der Reaktion, welche bezweckten, die Bedingungen für eine Erhöhung der Ausbeute aufzufinden, wurde nie mehr die eben beschriebene Verbindung, sondern Körper von abweichendem, wechselnden Schmelzpunkte erhalten, die unbrauchbare, unter einander nicht übereinstimmende Analysenzahlen lieferten. Deshalb musste auf die Darstellung von Derivaten der obigen p-Methoxytriphenylessigsäure verzichtet werden.

Erinnert man sich der auf Seite 25-26 angestellten Betrachtungen, so kann die ausserordentliche Schwerverseifbarkeit des p-Methoxytriphenylessigsäuremethylesters nicht wundernehmen. V. Meyer[1] hat nämlich festgestellt, dass die Ester derjenigen Säuren (der o-disubstituierten), welche sich mit Alkohol und Salzsäure schwer oder gar nicht esterifizieren, auch der umgekehrten Reaktion, der Verseifung, schwer zugänglich sind. Ein solcher Fall liegt eben auch im p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester vor.

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **28**, 1262.

Monobrom-p-methoxytriphenylessigsäure-methylester,



Um den p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester näher zu charakterisieren, wurde ein Bromderivat desselben dargestellt.

Zu diesem Zwecke wurden 0,75 g des Esters in 3 g Eisessig gelöst, worauf die nahezu bis zum Sieden erwärmte Lösung allmählich mit 0,72 g (4 Atomen) Brom versetzt wurde. Die Reaktion wurde durch zweistündiges Kochen auf dem Sandbade beendet. Es traten reichliche Bromwasserstoffdämpfe auf. Nach dem Abkühlen wurde die Eisessiglösung mit verdünnter Salzsäure [1] versetzt, wobei sich ein gelblich brauner, etwas verschmierter Niederschlag ausschied. Derselbe wurde auf Thon getrocknet und aus absolutem Alkohol krystallisiert. So gereinigt, bildet er mikroskopische, schwach gelb gefärbte Prismen, die einen Schmelzpunkt von 126° besitzen.

Die Analyse des im Vakuum getrockneten Körpers gab Zahlen, welche auf einen Monobrom-p-methoxytriphenylessigsäuremethylester stimmten :

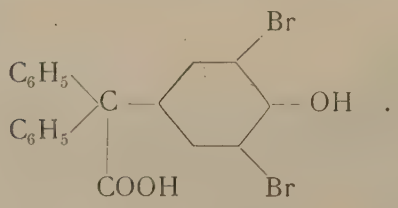
[1] Wendet man Wasser statt Salzsäure an, so ist der ausfallende Niederschlag stärker verschmiert.

0,1520 g Substanzen lieferten
0,0702 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{17}O_3Br$:
Br 19,60 %	19,46 %.

Der chemische Ort der Bromsubstitution liess sich nicht ermitteln. Bei der Leichtigkeit, mit der Phenolreste bromierbar sind, ist es aber höchst wahrscheinlich, dass das Bromatom in den Phenolkern eingetreten ist, wo es in Orthostellung zum Methoxyl stehen dürfte.

Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure,



Auch die p-Oxytriphenylessigsäure selbst wurde nun auf ihr Verhalten gegen Brom untersucht.

Zu einer schwach erwärmten Lösung von p-Oxytriphenylessigsäure (2 g) in Eisessig (10 g) wurde allmählich Brom (3,1 g = 4 Atome) hinzugefügt. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang am Rückflusskühler gekocht, bis die anfangs stark auftretende Bromwasserstoffentwickelung fast ganz aufgehört hatte. Die dunkelrot gefärbte Flüssigkeit wurde nach

dem Abkühlen mit konzentrierter Salzsäure [1] vom Sp. Gew. 1,19 versetzt. Es fiel ein stark verschmierter Niederschlag aus. Derselbe wurde abfiltriert und auf porösem Thon getrocknet, worauf er in verdünnter Kalilauge gelöst wurde. In diese stark verdünnte Lösung wurde nun Kohlendioxydgas bis zur Sättigung eingeleitet, wobei nach einiger Zeit eine Trübung entstand, welche sich bald in einen reichlichen, krystallinischen Niederschlag verwandelte. Dieser wurde aus 50 %iger Essigsäure umkrystallisiert und schied sich aus diesem Lösungsmittel in schön ausgebildeten, kleinen, gelb gefärbten Nädelchen aus. Der Körper schmilzt bei 194-195°.

Er löst sich in Alkohol, Eisessig, Aceton, Benzol. In konzentrierter Schwefelsäure löst er sich langsam mit gelber Farbe. Seine Säurenatur folgt aus seiner Löslichkeit in kalter verdünnter Sodalösung, während er, wie aus der Darstellung folgt, in kalter Kaliumbicarbonatlösung unlöslich ist! Die Lösung in wässriger Soda erfolgt erst nach einigem Umschütteln.

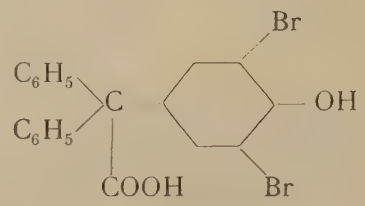
Die Analyse des zweimal aus 50 %iger Essigsäure umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Körpers führte zu Zahlen, welche einer Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure entsprechen.

0,2512 g Substanz gaben
0,2041 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{14}O_3Br$:
Br 34,55 %	34,63 %.

[1] Vergl. die Anm. auf S. 35.

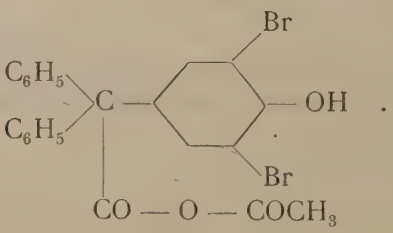
Aus dem bei dem vorigen Bromderivat erörterten Grunde ist anzunehmen, dass der in Rede stehenden dibromierten Säure die Formel



zukommt.

Da die nicht bromierte p-Oxytriphenylessigsäure beim Acetylieren ein unerwartetes Verhalten (S. 27) gezeigt hatte, schien es nicht überflüssig, zu prüfen, wie ihr soeben beschriebenes Dibromderivat sich bei dieser Reaktion verhalten würde.

Dibrom-p-oxytriphenylessigsäureanhydrid,



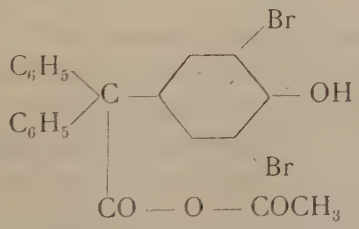
1 g Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure wurde mit 5 g Essigsäureanhydrid eine halbe Stunde am Rückflusskühler auf dem Sandbade erhitzt. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit viel Wasser übergossen. Bei einigem Stehen schied sich ein gelbes Öl aus, welches nach weiteren 24 Stunden zu einer

festen Masse erstarrte. Der so erhaltene Körper krystallisierte aus Eisessig in feinen, weissen Nädelchen und schmolz bei 212-213°. Die Substanz erwies sich als in kalter verdünnter Sodalösung vollkommen unlöslich. Lässt man sie mit der Sodalösung einige Zeit stehen, so geht ein ganz geringer Teil in Lösung. Säuert man die abfiltrierte Lösung mit Salzsäure an, so fällt Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure aus. Dies Verhalten lässt daraus schliessen, dass auch hier wieder die Carboxylgruppe unter Bildung eines gemischten Säureanhydrids acetyliert worden ist. Sonderbarerweise ergab die Analyse des aus Eisessig umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Körpers, dass nur eine Acetylgruppe eingetreten war :

0,1592 g Substanz gaben
0,1185 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{22}H_{16}O_4Br_2$:
Br 31,66 %	31,75 %.

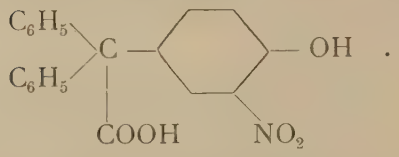
Anscheinend liegt demnach eine Verbindung von der Formel



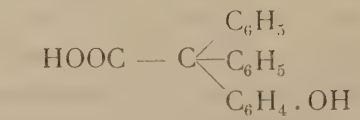
vor.

Doch bedarf diese Formel noch weiterer Begründung durch spätere Untersuchungen.

Nitro-p-oxytriphenylessigsäure,



Da die p-Oxytriphenylessigsäure als ein Derivat des Triphenylmethans :



aufgefasst werden kann, lag es nahe, ihre Nitro- und Aminoderivate zu untersuchen und insbesondere festzustellen, ob sich letztere in gefärbte Verbindungen überführen lassen würden.

Das Triphenylmethan nimmt bekanntlich beim Nitrieren sogleich drei Nitrogruppen auf unter Bildung von Trinitrotriphenylmethan, welches bei der Reduktion Triaminotriphenylmethan (Leukanilin), die Leukoverbindung des Fuchsins, liefert.

Sonderbarerweise verhält sich die p-Oxytriphenylessigsäure nicht analog dem Triphenylmethan. Bei ihr konnte nach dem gewöhnlichen Verfahren nur eine Nitrogruppe mit Leichtigkeit eingeführt werden.

Die Nitrierung wurde in folgender Weise vorgenommen :

2 g p-Oxytriphenylessigsäure wurden in 5 g Eis-

essig gelöst und mit 0,61 g (1,5 Mol.) abgeblasener Salpetersäure (Sp. G. 1,52) allmählich unter starker Kühlung versetzt. Die Flüssigkeit färbte sich sofort rot. Nach zweistündigem Stehen im Eise wurde die Lösung mit Wasser versetzt. Es schied sich ein gelbbrauner, zusammengeballter Niederschlag in guter Ausbeute aus, welcher, aus Eisessig umkrystallisiert, in gelben, mikroskopischen Prismen erhalten wurde. Er schmilzt bei 177-178° und ist löslich in Alkohol, Eisessig, Benzol, Aceton, Chloroform.

Zur Analyse wurde er nochmals aus Eisessig umkrystallisiert und bei 100° getrocknet. Dieselbe ergab die für ein Mononitroderivat berechneten Zahlen:

0,1744 g Substanz lieferten
6,9 ccm feuchten Stickstoff [1] bei 17° und
711 mm Barometerstand.

Gefunden :	Berechnet für $C_{20}H_{15}O_5N$:
N = 4,32 %	4,01 %.

Um zu erfahren, ob durch Einwirkung einer grösseren Menge Salpetersäure nicht weitere Nitrogruppen eingeführt werden könnten, wurden entsprechende Versuche angestellt, welche aber immer wieder nur zu der eben beschriebenen Mononitro-p-oxytriphenylessigsäure führten.

[1] Der Stickstoff wurde im Schiff'schen Apparat (Ber. d. D. chem. Ges. **13**, 885) aufgefangen und sein Volumen direkt über der Kalilauge abgelesen. Die Tension der letzteren wurde den Tabellen von Wolff und Baumann (Springer, Berlin, 1886) entnommen.

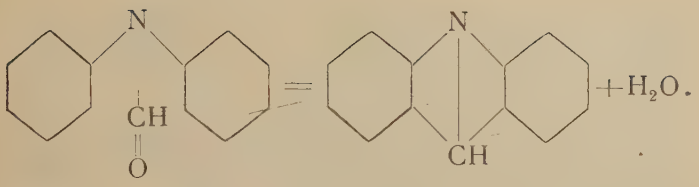
Versuch,
die Nitro-p-oxytriphenylessigsäure zu reduzieren.

Die obige Nitrosäure wird beim Erwärmen mit Zinn und rauchender Salzsäure kaum angegriffen. Deshalb wurde der Reduktionsversuch in der Art abgeändert, dass die Nitro-p-oxytriphenylessigsäure (1 g), in Eisessig gelöst, mit Zinn (3 g) unter allmählichem Zusatz von konzentrierter Salzsäure (1,19) erwärmt wurde. Nachdem alles Zinn in Lösung gegangen war, wurde die Flüssigkeit durch Einkochen im Kölbchen konzentriert, dann mit Wasser verdünnt und in der üblichen Weise durch Schwefelwasserstoff entzinnt. Das Filtrat vom Zinnsulfid wurde bis auf ein kleines Volumen eingeengt und vorsichtig mit verdünntem Ammoniakwasser neutralisiert. Es schied sich dabei ein graubrauner Körper in äusserst schlechter Ausbeute ab. Es gelang nicht, denselben zur Krystallisation zu bringen, weshalb auf die nähere Untersuchung desselben verzichtet werden musste.

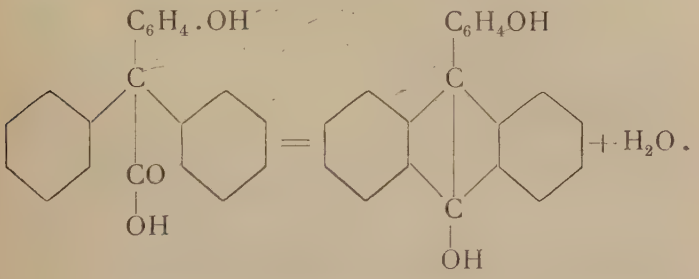
Verhalten der p-Oxytriphenylessigsäure gegen konzentrierte Schwefelsäure.

Wie Bernthsen [1] gezeigt hat, lässt sich Formyldiphenylamin unter Wasserabspaltung in Acridin überführen :

[1] Liebig's Ann. **224**, 6.



Es schien daher sehr wohl möglich, dass die p-Oxytriphenylessigsäure in einer analogen Reaktion ein Oxyphenylanthranol (Phtalidin) etwa im Sinne des folgenden Schemas liefern könnte :



Aus diesem Grunde wurde die Einwirkung des üblichsten der wasserentziehenden Mittel, der konzentrierten Schwefelsäure, auf die p-Oxytriphenylessigsäure untersucht.

2 g p-Oxytriphenylessigsäure wurden in einem Becherglase mit 80 ccm konzentrierter destillierter Schwefelsäure allmählich versetzt. Dabei löst sich erstere unter starker Gasentwickelung (trotz guter Kühlung) und zwar mit gelber Farbe, welche schnell über Orange in ein tiefes Rot übergeht.

Wird zu der gekühlten schwefelsauren Lösung Wasser allmählich, unter Kühlung hinzugesetzt, so

fällt ein flockiger, orangeroter Niederschlag aus, welcher aus 50 %iger Essigsäure in prächtigen, orangegelben, kleinen Täfelchen krystallisiert. Dieselben verwitterten schon bei 70° und zeigten hierauf eine dunklere Farbe. Der Schmelzpunkt der Verbindung lag bei 138°. Der Körper ist in Alkohol, Eisessig, Benzol leicht löslich, ebenso auch in kalter verdünnter Kalilauge, während er von Sodalösung erst bei längerem Kochen und auch dann nur unvollständig aufgenommen wird.

Zur Analyse wurden Substanzproben verwendet, welche sowohl bei 70° (I— unter Verwitterung), wie auch im Vakuum (Analysen II und III) über Schwefelsäure bis zur Gewichtskonstanz (ohne Verwitterung) getrocknet worden waren. Leider wurden, ungeachtet aller Sorgfalt, welche auf die Reindarstellung dieser Verbindung wiederholt verwandt wurde, übereinstimmende Analysenzahlen nicht erhalten :

	Gefunden :		
	I.	II.	III.
C	85,51 %	82,08 %	80,55 %
H	6,35 %	5,83 %	5,98 %.

Demnach scheint der Körper trotz seines schönen Aussehens nicht einheitlich zu sein.

Erinnert man sich, dass nach Klinger und Lonnes [1] auch die Einwirkung von Schwefelsäure auf Benzilsäure überaus kompliziert verläuft und zu

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **29**, 734.

nicht weniger als fünf Körpern gleichzeitig führt, so wird man auch hier geneigt sein, an die Uneinheitlichkeit des Reaktionsproduktes zu glauben.

In jedem Falle besteht der Vorgang nicht, wie anfänglich vermutet wurde, in einer einfachen Wasserabspaltung aus der p-Oxytriphenylessigsäure; denn das beim Übergiesen mit der Schwefelsäure reichlich entweichende Gas ist Kohlenoxyd.

In einem quantitativ geleiteten Versuche wurden aus 0,2406 g p-Oxytriphenylessigsäure 16,8 ccm feuchtes Kohlenoxyd [1] bei 19,5° und 698 mm Druck erhalten, was einer Menge von 4 Mol. Kohlenoxyd auf 5 Mol. der p-Oxytriphenylessigsäure entspricht.

Gefunden :	Berechnet für $5\,C_{20}H_{16}O_3 - 4\,CO$:
CO — 7,23 %	7,37 %.

Auch beim Lösen von Benzilsäure in konzentrierter Schwefelsäure entwickelt sich Kohlenoxyd [2].

[1] Das Volumen des Kohlenoxydgases wurde über analytischer Kalilauge abgelesen, deren Tension für 19,5° zu 13,6 mm angenommen wurde. — Vergl. S. 41, Anm.

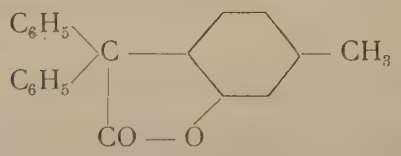
[2] Klinger und Standke, Ber. d. D. chem. Ges. **22**, 1214.

II.

Kondensation von Benzilsäure mit m-Kresol.

Jetzt gingen wir daran, die Benzilsäure auch mit anderen Phenolen zu kondensieren, um festzustellen, ob sich die vorstehend geschilderte Reaktion verallgemeinern liesse. Zu diesem Zwecke wurden die drei Kresole gewählt, zunächst die Metaverbindung.

m-Kresyldiphenylessigsäurelacton,



Die Reaktion wurde in ganz ähnlicher Weise, wie die Kondensation der Benzilsäure mit Phenol ausgeführt :

Eine Lösung von 4 g Benzilsäure und 2,5 g m-Kresol in 40 g Benzol wurde mit 3,7 g wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt. Das Reaktionsgemisch wurde $^3/_4$ Stunden hindurch auf dem Wasserbade im schwachen Sieden erhalten. Die Flüssigkeit färbt sich anfangs schwach gelb, hierauf rotgelb und endlich ziegelrot. Hierauf lässt man die Flüssigkeit abkühlen und schüttelt sie mit kaltem Wasser durch.

Auf darauf folgenden Zusatz von überschüssiger Sodalösung scheidet sich das Zinn als Zinnsäure ab. Diese wird abfiltriert und das Filtrat in einen Scheidetrichter gebracht, in welchem man die Benzollösung von der Sodalösung trennt. Die Behandlung der Sodalösung wird weiter unten besprochen werden (Seite 56).

Die Benzollösung lässt man in einer Schale zur Trockene verdunsten. Es hinterbleibt eine tief braune, feste Masse, welche aus absolutem Alkohol mit grösster Leichtigkeit in schneeweissen, gut ausgebildeten, glänzenden Nadeln krystallisiert, deren Schmelzpunkt bei 126° liegt. Die Ausbeute an Rohprodukt beträgt etwa 41 % der theoretisch möglichen Menge. Die Verbindung ist leicht löslich in heissem Alkohol, Eisessig, Benzol, Äther, Aceton, Chloroform. In Methylalkohol ist sie selbst in der Hitze sehr schwer löslich. Auch von konzentrierter Schwefelsäure wird sie nur schwierig gelöst.

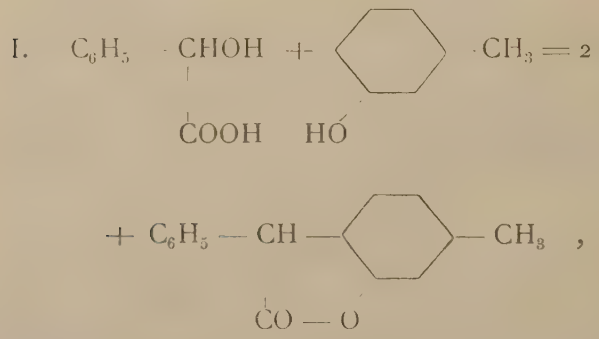
Die Analyse des zweimal aus Alkohol umkrystallisierten und im Vakuum getrockneten Körpers führte zu folgenden Zahlen :

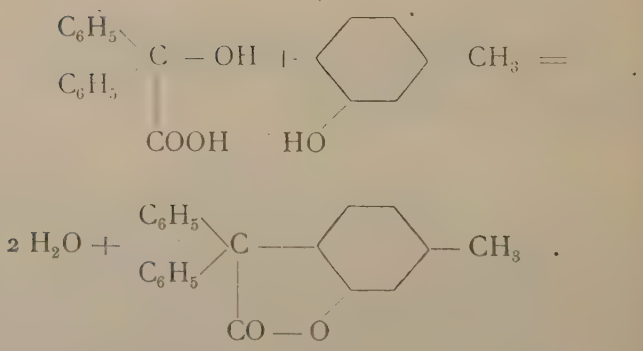
0,1965 g Substanz gaben
0,6047 g Kohlendioxyd und
0,0986 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:
C 83,92 %	84,00 %
H 5,56 %	5,33 %.

Die Zusammensetzung der Substanz, ihr sogleich genauer zu erörterndes Verhalten gegen Sodalösung,

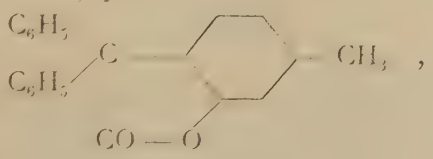
in der sie unlöslich, und gegen Kalilauge, in welcher sie (schwer) löslich ist, berechtigen zu der Folgerung, dass in ihr das m-Kresyldiphenylessigsäurelacton vorliegt, das in ganz analoger Weise entstanden ist (Gleichung II), wie das m-Kresylphenylessigsäurelacton (Gleichung I) von Bistrzycki und Flatau (vergl. die Einleitung, Seite 8) aus Mandelsäure und m-Kresol :

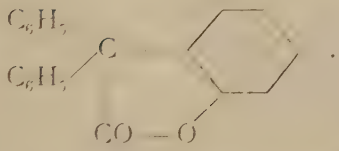
I. 

II. 

Für beide Lactone besteht aber noch eine Konstitutionsunsicherheit : die Stellung der Methylgruppe.

Es wäre möglich, dass die letztere nicht den dem Schema I entsprechenden Platz einnähme, sondern den des Schemas II:

I. 

II. 

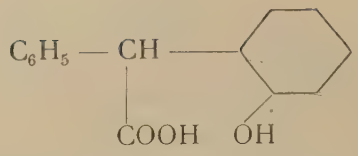
Indessen ist die Formel II weniger wahrscheinlich, weil bekanntlich 1,2,3-Substitutionsprodukte sich nicht leicht bilden [1], jedenfalls viel weniger leicht, als die 1, 3, 4-Derivate.

Interessant ist die Thatsache, dass sich bei Verwendung von m-Kresol überhaupt ein Lacton in bedeutender Menge bildet, während das Phenol unter den gleichen Umständen gar kein Lacton liefert.

Versuche zur Aufspaltung des m-Kresyldiphenylessigsäurelactons.

Das o-Oxydiphenylessigsäurelacton lässt sich leicht zur beständigen o-Oxydiphenylessigsäure,

[1] Vergl. z. B. Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, 494.



aufspalten.

Das homologe m-Kresylphenylessigsäurelacton löst sich nach Bistrzycki und Flatau [1] zwar auch leicht in Alkali; doch fällt bei Zusatz von Salzsäure nicht die zu erwartende m-Kresylphenylessigsäure, sondern wieder das Lacton aus. Offenbar hat die m-Kresylphenylessigsäure eine grosse Neigung, das Lacton zurückzubilden.

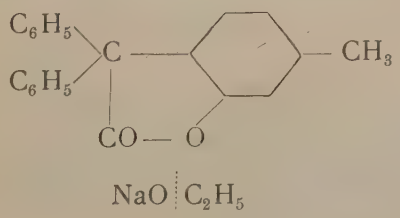
Ähnlich, jedoch nicht ganz so, liegen die Verhältnisse bei dem eben beschriebenen m-Kresyldiphenylessigsäurelacton.

Zuerst wurde versucht, den Lactonring des letzteren durch längeres Kochen mit konzentrierter Sodalösung aufzusprengen. Das Lacton erwies sich aber als gegen Sodalösung vollkommen unempfindlich und blieb darin ungelöst. Deshalb wurde zur Kalilauge gegriffen. Verdünnte Kalilauge erwies sich aber auch als zu schwach, um den Lactonring zu spalten. Erst bei 8-stündigem Kochen des Lactons unter Rückfluss mit konzentrierter Kalilauge gelang es, einen Teil desselben in Lösung zu bringen. Die von dem ungelöst gebliebenen Teile durch Filtration befreite alkalische Lösung wurde nun mit verdünnter Salzsäure neutralisiert, wobei eine Erwärmung der Flüssigkeit durch gute Kühlung verhindert wurde. Es schied

[1] Ber. d. D. chem. Ges. **30**, 130.

sich ein weisser, zusammengeballter Niederschlag aus. Derselbe war in verdünnter, kalter Sodalösung glatt löslich, wonach hier die gesuchte m-Kresyldiphenylessigsäure vorlag. Sie zeigte aber grosse Neigung, wieder in die Lactonform zurückzugehen. Schon nach dem Umkrystallisieren aus Alkohol erwies sich ein grosser Teil der Verbindung als in Soda unlöslich. Deshalb wurde nach der Krystallisation das Gemisch nochmals durch Auflösen in verdünnter Sodalösung und Abfiltrieren des in Lösung gegangenen Teiles von dem zurückgebildeten Lactone befreit. Der aus der Sodalösung mit Salzsäure ausgefällter Anteil wurde abfiltriert, gut mit Wasser ausgewaschen und im Vakuum getrocknet; aber schon das genügte, um eine neue partielle Lactonbildung hervorzurufen. Der getrocknete Körper erwies sich nämlich wieder als in verdünnter Sodalösung teilweise unlöslich. Auch das Kochen des Lactons mit alkoholischer Kalilauge lieferte ganz ähnliche Resultate.

In der Hoffnung, dass es vielleicht gelingen würde, die Aufspaltung des Lactonringes durch Natriumäthylat im Sinne des Schemas:

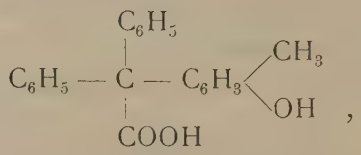


zu bewerkstelligen und dabei zu einer beständigeren

Äthoxysäure zu gelangen, wurden auch dahin zielende Versuche angestellt. Dabei wurde zwar eine in Soda leicht lösliche Säure erhalten; aber auch sie erwies sich leider nach dem Trocknen als teilweise in Sodalösung unlöslich und lieferte dementsprechend auch nach wiederholten Krystallisationen unbrauchbare Analysenzahlen.

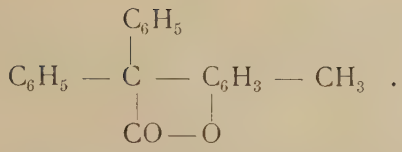
Auch ein Versuch, nach der Vorschrift von Cramer[1] durch Digerieren des m-Kresyldiphenylessigsäurelactons mit konzentriertem 35 %igen wässrigen Ammoniak in der Kälte zu einem Oxysäureamid zu gelangen, ergab negative Resultate, da bei diesem Verfahren das m-Kresyldiphenylessigsäurelacton vollkommen unverändert zurückerhalten wurde.

Diese Beständigkeit des Lactons ist im Sinne der Seite 26 entwickelten Anschauung vom stereochemischen Standpunkt aus ganz verständlich. In der o-Oxysäure würden an ein Kohlenstoffatom vier Radikale von grossem Atomvolumen gebunden sein:

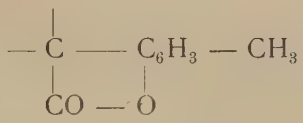


während im entsprechenden Lacton zwei dieser Radikale, weil mit einander kondensiert, einen kleineren Raum beanspruchen dürften:

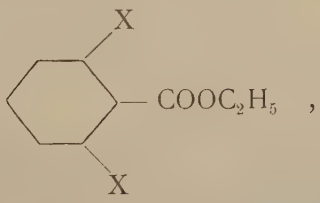
[1] Cramer, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz), S. 22.



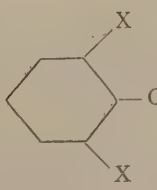
Die beiden am Methankohlenstoffatom sitzenden Phenylreste wirken nun der Volumenvergrösserung entgegen, welche die Gruppe



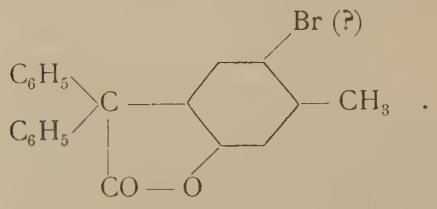
bei der Aufspaltung erfahren würde, gerade so, wie zwei o-Substituenten neben einer Carboxäthylgruppe[1]:



die Verseifbarkeit derselben erschweren.

[1] oder Nitrilgruppe,  ; vergl. darüber Meyer-Jacobson, Lehrbuch II, S. 543 und 545.

Monobrom-m-kresyldiphenylessigsäurelacton,



1 g m-Kresyldiphenylessigsäurelacton wurde in 8 g Eisessig gelöst und mit 1,2 g (entsprechend 4 Atomen) Brom versetzt. Hierauf wurde das Reaktionsgemisch 4 Stunden hindurch unter Rückfluss auf dem Sandbade gekocht. Es erfolgte eine nicht allzu starke Bromwasserstoffentwickelung. Nach dem Abkühlen der Lösung wurde Wasser hinzugefügt, wobei sich ein brauner, schmieriger Körper ausschied. Derselbe wurde auf porösen Thon gestrichen und erstarrte auf demselben zu einer grauweissen, festen Substanz. Aus Eisessig krystallisierte sie in schwach gelblichen, mikroskopischen Täfelchen, welche bei 158-159° schmelzen und in Alkohol, Eisessig, Benzol und Äther löslich, in Ligroin und konzentrierter Schwefelsäure fast unlöslich sind.

Zur Analyse wurde der Körper zweimal aus Eisessig umkrystallisiert und bei 90° getrocknet.

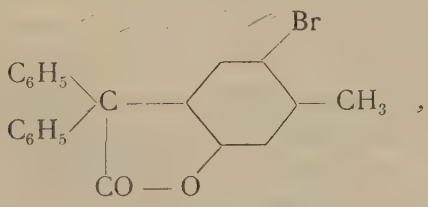
Dieselbe ergab auf ein Monobrom-m-kresyldiphenylessigsäurelacton stimmende Zahlen :

0,2211 g Substanz lieferten
0,1112 g Bromsilber.

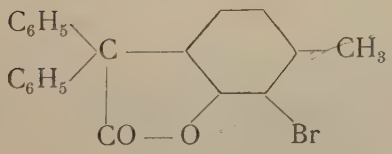
Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2Br$:
Br 21,39 %	21,11 %.

Die Stellung des Bromatoms im Molekül der Verbindung ist unsicher. Höchst wahrscheinlich befindet es sich im Kresolrest, da ja ein Phenolkern weit leichter substituierbar ist, als ein Benzolrest. Halogene treten bekanntlich dem Phenolhydroxyl gegenüber in die p- oder in die o-Stellung, wonach in diesem Falle die Formeln III oder IV :

III.

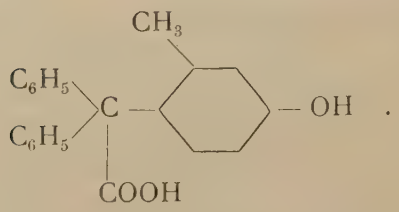


IV.



in Betracht kommen. Von diesen hat III die grössere Wahrscheinlichkeit für sich, weil IV ein 1, 2, 3, 4-Substitutionsprodukt vorstellen würde, welche Verbindungen bekanntlich nur schwierig entstehen.

m-Kresyldiphenylessigsäure
(2-Methyl-4-oxytriphenylessigsäure),



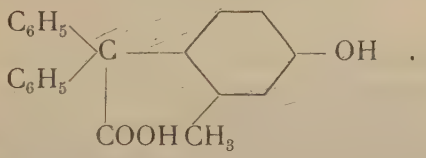
Die bei der Darstellung des m-Kresyldiphenylessigsäurelactons von der Benzollösung getrennte Sodalösung wurde nun näher untersucht. Beim Ansäuern mit Salzsäure fällt ein flockiger, weisser Niederschlag aus, welcher, aus absolutem Alkohol umkrystallisiert, in weissen, gut ausgebildeten Nädelchen erhalten wird. Dieselben schmelzen bei 212-213°. Sie sind in Alkohol, Eisessig, Äther und Aceton löslich, weniger löslich in Benzol und Toluol; in konzentrierter Schwefelsäure lösen sie sich unter Aufschäumen (Gasentwickelung) mit tief orangeroter Farbe. — Zur Analyse wurde die Verbindung zweimal aus Alkohol umkrystallisiert und bei 100° getrocknet.

Die Substanz erwies sich als äusserst schwer verbrennlich und konnte nur mit Bleichromat im Sauerstoffstrome vollständig verbrannt werden.

0,2126 g Substanz gaben
0,6144 g Kohlendioxyd und
0,1094 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:
C 78,81 %	79,25 %
H 5,72 %	5,66 %.

Auf Grund der Entstehungsweise und der Eigenschaften der Substanz war von vornherein zu vermuten, dass sie die der p-Oxytriphenylessigsäure homologe m-Kresyldiphenylessigsäure vorstellte :



Die erhaltenen Analysenzahlen stimmen gleichfalls befriedigend auf einen Körper dieser Zusammensetzung. Auffallend ist, dass diese Säure in sehr wechselnder Ausbeute erhalten wurde, die zwischen 21 % und 44 % der von der Theorie verlangten schwankte.

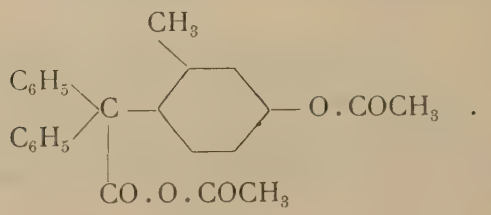
Die Säure löst sich in kalter verdünnter Sodalösung bei wiederholtem, kräftigen Umschütteln.

Das m-kresyldiphenylessigsaure Silber

wurde nach der üblichen Methode dargestellt.

Es fiel als ein weisser, voluminöser Niederschlag aus, war aber so lichtempfindlich, dass es sich trotz aller Vorsichtsmassregeln fast augenblicklich schwärzte und deshalb in analysenreinem Zustande nicht zu erhalten war.

Acet-m-kresyldiphenylessigsäureanhydrid (2-Methyl-4-acetoxytriphenylacetanhydrid),



Um die obige Säure daraufhin zu untersuchen, ob sie bei der Acetylierung dasselbe überraschende Verhalten wie die p-Oxytriphenylessigsäure zeigen und gleichzeitig zwei Acetylgruppen aufnehmen würde, wurde 1 g m-Kresyldiphenylessigsäure mit 5 g Essigsäureanhydrid am Rückflusskühler auf dem Drahtnetze gekocht. Nach dem Abkühlen wurde das Reaktionsgemisch mit Wasser übergossen und 24 Stunden stehen gelassen.

Zuerst schied sich ein Öl aus, welches aber allmählich zu einer gelben Masse erstarrte. Dieselbe wurde aus Eisessig umkrystallisiert und auf diesem Wege in Form weisser, verwachsener Täfelchen erhalten. Diese Verbindung schmilzt bei 189°. Sie ist in Alkohol, Eisessig, Aceton löslich. In kalter verdünnter Sodalösung erwies sie sich als vollkommen unlöslich; nach längerem Stehen löst sie sich zwar in derselben auf, aber unter Verseifung, da beim Ansäuern der Sodalösung die entacetylierte Ausgangssäure ausfällt. Ebenso verhält sich die Verbindung beim Kochen mit verdünnter Kalilauge.

Schon dieses Verhalten sprach dafür, dass hier, wie bei der p-Oxytriphenylessigsäure, neben dem Phenolhydroxyl auch die Carboxylgruppe acetyliert worden wäre.

Die Analyse der zweimal aus Eisessig umkrystallisierten und bei 100° getrockneten Verbindung bestätigte diese Annahme :

0,2270 g Substanz gaben
0,6210 g Kohlendioxyd und
0,1200 g Wasser.

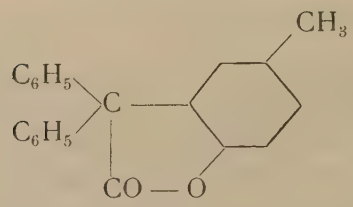
	Gefunden :	Berechnet für $C_{25}H_{22}O_5$:
C	74,61 %	74,63 %
H	5,86 %	5,47 %.

III.

Kondensation von Benzilsäure mit p-Kresol.

---

p-Kresyldiphenylessigsäurelacton,



Die Kondensation der Benzilsäure mit dem p-Kresol wurde ganz ähnlich den oben besprochenen Kondensationen mit Phenol und m-Kresol ausgeführt:

4 g Benzilsäure wurden in 40 g Benzol gelöst und mit 2,5 g p-Kresol versetzt. Hierauf fügte man 3,7 g wasserfreies Zinntetrachlorid hinzu. Das Reaktionsgemisch färbt sich sofort rot. Um die Reaktion zu beenden, kocht man dasselbe 20 Minuten auf dem Wasserbade unter Rückfluss, wobei es eine schwarze Farbe annimmt.

Nach dem Abkühlen wurde die Flüssigkeit mit verdünnter Sodalösung durchgeschüttelt und von der abgeschiedenen Zinnsäure durch Filtration befreit. Das Filtrat brachte man in einen Schütteltrichter, um die Sodalösung von der Benzollösung zu trennen.

Letztere wurde an freier Luft stehen gelassen, bis das Benzol sich verflüchtigt hatte. Es hinterblieb ein brauner, fester Rückstand, der aus absolutem Alkohol in kleinen, glänzenden, schwach gelb gefärbten Prismen vom Schmelzpunkt 130° krystallisierte. Sie erwiesen sich als in den üblichen organischen Lösungsmitteln löslich.

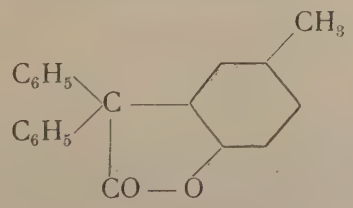
Zur Analyse musste die Verbindung mehrmals (5 bis 6 mal) aus Alkohol umkrystallisiert werden, ehe stimmende Zahlen zu erhalten waren.

Der Körper wurde im Vakuum bis zur Gewichtskonstanz getrocknet und mit Hilfe von Bleichromat verbrannt:

0,2401 g Substanz gaben
0,7392 g Kohlendioxyd und
0,1248 g Wasser.

Gefunden:	Berechnet für $C_{21}H_{16}O_2$:
C 83,97 %	84,00 %
H 5,77 %	5,33 %.

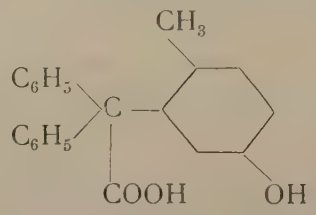
Nach der Entstehungsweise, den Eigenschaften, besonders der Unlöslichkeit in Sodalösung, und der Analyse repräsentiert der Körper das zu erwartende p-Kresyldiphenylessigsäurelacton,



Es verhält sich bei der Spaltung des Lactonringes dem oben beschriebenen Isomeren, dem m-Kresyldiphenylessigsäurelacton, völlig analog; denn es geht beim Kochen mit Alkalilauge nur sehr schwierig in Lösung, und die aus dieser durch Zusatz von Salzsäure erhaltbare o-Oxysäure ist so unbeständig, dass sie beim Umkrystallisieren, ja sogar schon beim Trocknen im Vakuum sich grösstenteils in das Lacton zurückverwandelt.

Die Ausbeute, in der das Lacton erhalten wurde, betrug etwa 83 % der theoretisch möglichen.

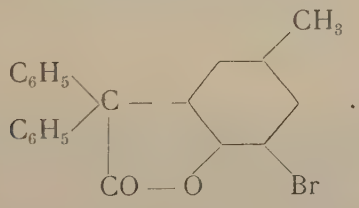
Die Bildung einer entsprechenden p-Oxysäure, wie beim m-Kresol, war beim p-Kresol theoretisch unmöglich. Dennoch wurde die bei der Darstellung des p-Kresyldiphenylessigsäurelactons von der Benzollösung desselben im Scheidetrichter abgetrennte Sodalösung näher untersucht, um festzustellen, ob etwa doch — wider alles Erwarten und wider alle Analogie — der Benzilsäurerest in geringem Masse in eine Metastellung zum Kresolhydroxyl eingegriffen und so eine m-Oxysäure von der Formel



geliefert hätte. Eine Lactonbildung dürfte hierbei als ausgeschlossen zu betrachten sein. Einen ganz ähn-

lichen Versuch hat bereits Cramer[1] bei der Kondensation von Mandelsäure mit p-Kresol angestellt und zwar mit dem erwarteten negativen Erfolge. Bei der analogen Benzilsäurekondensation wurde nun zwar, als die oben erwähnte Sodalösung mit Salzsäure angesäuert wurde, ein geringer, weisser Niederschlag (0,3 g aus 5 g Benzilsäure) erhalten, der aus absolutem Alkohol in weissen, mikroskopischen Nädelchen vom Schmelzpunkt 260° krystallisierte. Allein die Verbindung ergab bei der Analyse Zahlen (Gef. 73, 31 % C, 6,34 % H), aus denen auf das Vorliegen einer etwaigen m-Oxysäure von obiger Formel nicht geschlossen werden kann. Wahrscheinlich liegt eine Substanz vor, die aus der Benzilsäure allein entstanden ist.

Monobrom-p-kresyldiphenylessigsäurelacton,



1 g p-Kresyldiphenylessigsäurelacton wurde in 5 g Eisessig gelöst und mit einer 3 Atomen entsprechenden Menge Brom versetzt. Das Gemisch wurde 4 Stunden lang unter Rückfluss gekocht, bis die anfangs stark auftretende Bromwasserstoffent-

[1] Cramer, Inaug.-Diss., Freiburg (Schweiz) 1897, S. 42.

wickelung fast verschwunden war. Nach dem Erkalten wurde die braun gefärbte Lösung mit Wasser verdünnt, wobei sich ein braunes, schmieriges Produkt ausschied. Auf Thon erhärtete dasselbe und nahm eine grauweisse Farbe an. Aus absolutem Alkohol krystallisiert es in schwach rosa gefärbten, glänzenden, prächtig ausgebildeten Täfelchen, welche bei 161° schmelzen. Die Substanz erwies sich als leicht löslich in Benzol, schwer in Äther, Alkohol und Eisessig; in Ligroin und konzentrierter Schwefelsäure löst sie sich nicht.

Die Brombestimmung in dem zweimal aus Alkohol umkrystallisierten und bei 110° getrockneten Körper ergab eine auf ein Monobrom-p-kresyldiphenylessigsäurelacton stimmende Zahl :

0,2464 g Substanz gaben
0,1237 g Bromsilber.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{15}O_2Br$:
Br 21,34 %	21,11 %.

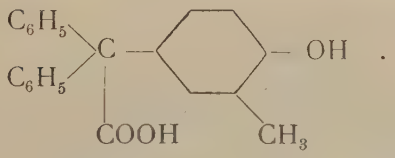
Die in der Formel der Überschrift angenommene Stellung des Bromatoms ist nicht streng bewiesen, doch äusserst wahrscheinlich.

IV.

Kondensation von Benzilsäure mit o-Kresol.

---

o-Kresyldiphenylessigsäure,



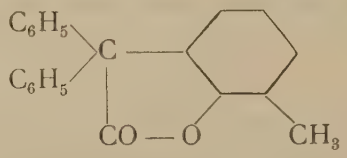
Bei der Kondensation von Mandelsäure mit o-Kresol hatte Flatau[1] nur ein undefinierbares Öl erhalten. Erfreulicherweise hatte dagegen der analoge Kondensationsversuch mit Benzilsäure einen ganz befriedigenden Erfolg.

4 g Benzilsäure wurden, in 40 g Benzol gelöst, mit 2,5 g o-Kresol und hierauf mit 3,7 wasserfreiem Zinntetrachlorid versetzt. Das Gemisch wurde 1½ Stunde lang auf dem Wasserbade in schwachem Kochen erhalten. Die Lösung wird anfangs hellgelb, dann braun. Nach dem Abkühlen schüttelt man das Reaktionsgemisch mit Wasser durch und fügt dann verdünnte Sodalösung hinzu, welche das Zinn in Form von Zinnsäure ausfällt. Dieselbe wird ab-

[1] Inaug.-Diss., Bern (Druckort Berlin) 1896, S. 42.

filtriert und im Filtrat die Benzollösung von der Sodalösung vermittelst eines Scheidetrichters getrennt.

Die Benzollösung gab beim Verdunsten keinen Rückstand. Die Bildung eines Lactons,



war von vornherein nicht wahrscheinlich, da bei derselben im Kresolrest die Substituenten-Stellung 1, 2, 3 stattfinden würde, gegen deren Eintritt, wie erwähnt, ein gewisser Widerstand zu bemerken ist.

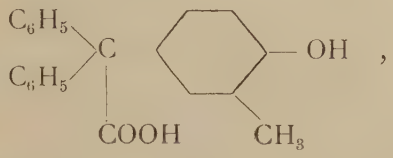
Die Sodalösung liess nach dem Ansäuern mit Salzsäure einen weissen, voluminösen Niederschlag in guter Ausbeute (etwa 80 % der theoretischen) ausfallen. Aus 50 %iger Essigsäure krystallisiert er in mikroskopischen, schwach gelb gefärbten Täfelchen, welche einen Schmelzpunkt von 190° zeigen.

Zur Analyse wurde die Verbindung nochmals umkrystallisiert und bei 100-110° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet :

0,2265 g Substanz gaben
0,6577 g Kohlendioxyd und
0,1206 g Wasser.

Gefunden :	Berechnet für $C_{21}H_{18}O_3$:
C 79,19 %	79,25 %
H 5,79 %	5,66 %.

Demnach und in Analogie mit den bereits besprochenen in Sodalösung löslichen Kondensationsprodukten ist der in Rede stehende Körper als o-Kresyldiphenylessigsäure,



zu betrachten.

Er ist in Alkohol, Eisessig, Aceton löslich, dagegen in Benzol schwer löslich, in Ligroin fast unlöslich. In konzentrierter Schwefelsäure löst sich der Körper analog der p-Oxytriphenylessigsäure und der m-Kresyldiphenylessigsäure anfangs mit gelber Farbe, welche bald in Rot übergeht.

Salze der o-Kresyldiphenylessigsäure.

Auch in Bezug auf die Salzbildung verhält sich die obige Säure mit ihren vorher beschriebenen beiden Isomeren analog.

Silbersalz.

Das nach der üblichen Methode durch Fällen des Ammoniumsalzes mit Silbernitrat dargestellte Silbersalz erwies sich als so lichtempfindlich, dass es sich schon in der Suspension augenblicklich schwärzte, wehalb auf eine Analyse desselben verzichtet werden musste.

Kupfersalz.

Versetzt man eine Lösung von o-Kresyldiphenylessigsäure in der äquivalenten Menge titrierter Kalilauge mit einer Lösung von überschüssigem Kupferacetat, so scheidet sich augenblicklich ein voluminöser, prächtig grün gefärbter Niederschlag aus. Er wurde abfiltriert, mit Wasser ausgewaschen und zuerst im Vakuum, dann bei 110° getrocknet. Die Analysen ergaben einen weitaus höheren Kupfergehalt, als ein neutrales Kupfersalz erwarten liesse (10,76 % statt 9,25 %).

Diese Erscheinung ist auf die Bildung basischer Salze komplizierter Natur zurückzuführen, ganz wie das Elbs und Tölle [1] bereits gethan haben, die von der Triphenylessigsäure gleichfalls kein normal zusammengesetztes Kupfersalz erhalten konnten.

An neuen Verbindungen wurden dargestellt :

1. p-Oxytriphenylessigsäure.
2. p-Acetoxytriphenylessigsäureanhydrid.
3. p-Methoxytriphenylessigsäuremethylester.
4. p-Methoxytriphenylessigsäure.
5. Monobrom-p-methoxytriphenylessigsäuremethylester.
6. Dibrom-p-oxytriphenylessigsäure.
7. Dibrom-p-oxytriphenylessigsäureanhydrid.

[1] Journ. f. prakt. Chem. [2] **32**, 625.

8. Nitro-p-oxytriphenylessigsäure.
9. m-Kresyldiphenylessigsäurelacton.
10. Monobrom-m-kresyldiphenylessigsäurelacton.
11. m-Kresyldiphenylessigsäure.
12. Acet-m-kresyldiphenylessigsäureanhydrid.
13. p-Kresyldiphenylessigsäurelacton.
14. Monobrom-p-kresyldiphenylessigsäurelacton.
15. o-Kresyldiphenylessigsäure.

Lebenslauf.

Ich, Wincenty Leon Nowakowski, wurde am 24. April 1875 zu Radom (Russ.-Polen) geboren, als Sohn des Hausbesitzers Antoni Nowakowski und seiner Ehefrau Elisabeth geb. Karpińska. Meine Schulbildung erhielt ich während der Jahre 1885-1894 auf dem philologischen Gymnasium zu Radom. Im Oktober 1894 wurde ich als ordentlicher Studierender an der Grossherzoglichen Technischen Hochschule zu Karlsruhe immatrikuliert und studierte daselbst 6 Semester lang Chemie. Im Oktober 1897 bezog ich die Universität Freiburg in der Schweiz, wo ich die vorliegende Dissertationsarbeit ausführte und am 8. Juli 1899 die mündliche Doktorprüfung bestand.

Ich hörte Vorlesungen und besuchte praktische Übungen bei den Herren :

Brauns, Bunte, Dieckhoff, Engler, Friedländer, Futterer, Haber, Klein, Lehmann, Lindner, Nœsslin, Schleiermacher, Scholl, Schröder in Karlsruhe ;

Bistrzycki, de Girard, v. Kowalski in Freiburg (Schweiz).

Allen meinen hoch verehrten Lehrern spreche ich hiermit meinen herzlichsten Dank aus.